

Финк Анатолий Викторович

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПТИМИЗАЦИИ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ
УСТАНОВОК ДЛЯ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Специальность: 05.14.04. – Промышленная теплоэнергетика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург).

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор,
Дубинин Алексей Михайлович

Официальные оппоненты:

- Боковиков Борис Александрович, доктор технических наук, ООО «Научно-производственное внедренческое предприятие ТОРЭКС», главный специалист;
- Торопов Евгений Васильевич, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), профессор кафедры «Промышленная теплоэнергетика»

Ведущая организация: ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники – ВНИИМТ».

Защита состоится «20» декабря 2013 года в «16» часов «00» минут на заседании диссертационного совета Д 212.285.07 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5, 8-й учебный корпус УрФУ, аудитория Т-703.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан 18 ноября 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Аронсон Константин Эрленович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Аппараты для производства эндотермических атмосфер давно и широко используются в металлургии и машиностроении в процессах термической и химико-термической обработки металлов и сплавов, сварке и пайка металлических изделий, для защиты лаков и красок от окисления при их длительном хранении и т.д. В последнее время, установки конверсии метана водяным паром применяют в процессах получения жидких топлив.

Технология получения атмосфер, как правило, связана с переработкой углеводородных газов, таких как природный газ, путем его конверсии воздухом или водяным паром. Эти процессы осуществляются в высокотемпературных установках различных конструкций, как с неподвижным, так и с псевдоожиженным слоем катализатора.

Процессы, протекающие в таких установках достаточно сложны. Типовые технологии производства технологических атмосфер из природного газа не всегда отвечают современным требованиям к эффективности использования углеводородного сырья. Поэтому оптимизация рабочих параметров установок для получения максимального выхода восстановительных газов при минимальном расходе топлива на эндотермические реакции и нагрев продуктов является на сегодня весьма актуальной задачей.

Цель работы:

- разработка метода оптимизации рабочих параметров в установках с плотным и псевдоожиженным слоем дисперсного катализатора;
- оптимизировать параметры реакторов по максимальному выходу восстановительных газов при минимальном расходе топлива на осуществление эндотермических реакций и подогрев продуктов этих реакций;
- разработать метод определения полного состава продуктов реакции конверсии метана водяным паром, по высоте слоя катализатора, при соотношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 1 : 1$ и $2 : 1$;
- исследовать энергетическую эффективность ряда способов получения водорода с целью определения наименее энергозатратного;
- разработать аппараты с псевдоожиженным слоем дисперсного катализатора, используемых в технологической схеме производства водорода конверсией метана водяным паром, и применить к ним метод оптимизации рабочих параметров.

Научная новизна основных положений работы заключается в том, что автором на основе системы из нелинейных уравнений кинетики и теплового баланса разработаны:

1. Метод оптимизации рабочих параметров установок с плотным слоем катализатора: эндотермических генераторов с газовым и электрическим обогревом реторты; трубчатых печей для производства восстановительной атмосферы и водорода.
2. Двухзонный реактор с псевдоожиженным слоем дисперсного алюмоникелевого катализатора для производства водорода паровой конверсией

метана и проведена оптимизация параметров его работы на основе разработанного метода.

3. Реактор с псевдооживленным слоем дисперсного железохромовым катализатором для осуществления экзотермической реакции водяного газа и теоретически определена величина оптимальной температуры реакции водяного газа.

Практическая значимость работы. Результаты работы легли в основу оптимизации параметров эндотермических генераторов предприятий машиностроительной отрасли, трубчатых печей на электрометаллургических комбинатах и химических производствах. Практическая ценность работы определяется использованием ее результатов при решении ряда прикладных задач, положенных в основу разработки и создания высокоэффективных аппаратов для получения технологических атмосфер конверсией метана.

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждается применением предлагаемой методики расчета, обоснованной на сложившихся законах природы и глубокой проработкой методики исследований; использованием при выполнении работы результатов экспериментов, проведенных по отработанной методике; сопоставлением результатов моделирования с экспериментальными данными на промышленных аппаратах и результатами других исследователей.

Автор защищает следующие положения, выносимые на защиту:

- о разработанном методе оптимизации рабочих параметров установок с плотным слоем катализатора, основанном на системе, состоящей из уравнений кинетики и теплового баланса;
- о моделировании термохимических процессов в аппаратах, для конверсии метана, с псевдооживленным слоем алюмоникелевого дисперсного катализатора;
- об энергетической эффективности получения водорода паровой конверсией метана в сравнении с другими способами;
- о моделировании установок с псевдооживленным слоем дисперсного катализатора использующихся в промышленном производстве водорода и определении их оптимальных рабочих параметров по разработанному методу;

Личный вклад автора. Постановка задач исследований, разработка методик экспериментов и конструкций аппаратов; организация и проведение экспериментов; анализ и обобщение экспериментальных данных; разработка моделей; участие в испытаниях промышленного оборудования.

Апробация работы. Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, докладывались на:

1. Региональной научно-технической конференции «Наука-образование-производство: опыт и перспективы развития. Энерго - и ресурсосбережение» (9 февраля 2007 года, г. Нижний Тагил).
2. Всероссийской научно – технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. «Проблемы теплоэнергетики» (21-23 апреля 2009 года, г. Челябинск).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 16 печатных работах, в том числе в 14 изданиях,

рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных исследований, из них 11 публикаций в журналах, реферированных ВАК, 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, включающего 115 наименований. Она содержит 146 страниц, 24 рисунка и 18 таблиц по тексту.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

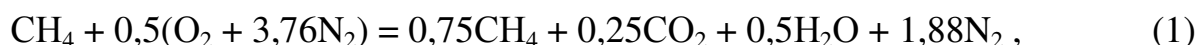
Во введении обоснована актуальность темы диссертации, показаны научная и практическая значимость энергетической эффективности получения контролируемых атмосфер и водорода.

В первой главе приведен аналитический обзор литературных источников, где подробно рассмотрены эндотермические генераторы, различных конструкций и трубчатые печи, определены кинетические закономерности процесса паровой и воздушной конверсии природного газа. Приведены равновесные составы продуктов паровой и воздушной конверсии природного газа и оксида углерода водяным паром при различной температуре и давлении. Проанализированы окислительно–восстановительные процессы на дисперсном алюмоникелевом катализаторе в кипящем слое реактора. Выделены кинетические закономерности при гетерогенных химических процессах на поверхности дисперсного катализатора в кипящем слое. В конце главы рассмотрены вопросы разделения газовых смесей посредством абсорбционных установок и центрифуг. Определены основные задачи исследований.

Во второй главе осуществлена разработка методики оптимизации рабочих параметров установок с плотным слоем катализатора, основанном на системе, состоящей из уравнений кинетики и теплового баланса.

Контролируемую атмосферу с высоким содержанием водорода и окиси углерода получают в эндотермических генераторах с газовым обогревом реторты, заполненной крупнокусковой насадкой из алюмоникелевого катализатора с удельной внешней поверхностью $S = 258 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и порозностью $\varepsilon = 0,345 \text{ м}^3/\text{м}^3$, осуществляя воздушную конверсию метана с коэффициентом расхода воздуха 0,25, по обобщающей реакции $\text{CH}_4 + 0,5(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 1,88\text{N}_2$, с экзотермическим эффектом 2088 кДж/кг метана, которая в пространстве и во времени разделяется на две реакции.

В объеме под катализатором протекает стремительная реакция горения метана с образованием водяного пара, диоксида углерода, оставшегося метана и азота



с экзотермическим тепловым эффектом $q_{x_1}^* = 12500 \text{ кДж}$ на 1 кг исходного (поданного) метана, а на поверхности катализатора протекает медленная реакция конверсии метана с водяным паром и диоксидом углерода с образованием оксида углерода и водорода



Реакция протекает с увеличением объема продуктов в 1,44 раза, с эндотермическим эффектом $q_{x_2} = 10412$ кДж на 1 кг метана, поданного в реакцию (1).

В камере сгорания, предназначенной для обогрева реторты, протекает реакция горения с коэффициентом расхода воздуха, близким к единице



с экзотермическим эффектом $q_{x_1} = 50000$ кДж на 1 кг поданного на горение метана.

Атмосфера содержит (% объемн.): $\text{CH}_4 - 0,32$; $\text{H}_2\text{O} - 0,23$; $\text{H}_2 - 40,3$; $\text{CO} - 20,15$; $\text{CO}_2 - 0,17$; $\text{N}_2 - 38,83$. Таковую атмосферу используют в качестве защитной или восстановительной в промышленных печах.

Моделирование

Метод оптимизации рабочих параметров установок конверсии метана предполагает составление системы уравнений, состоящей из нелинейных уравнений теплового баланса и уравнений кинетики (уравнения материального баланса).

При этом вопрос оптимизации заключается в определении оптимального значения доли метана, поступающего на осуществление эндотермической реакции и подогрев продуктов этой реакции (1-х).

С этой целью задаются значения балансовой температуры $t_{\text{пк}}$ в рабочем диапазоне с интервалом 50°C и при каждой температуре рассчитывается полный состав продуктов конверсии по уравнениям кинетики. Из уравнения теплового баланса, при заданных температурах, определяется доля природного газа (метана), подаваемого на конверсию в реторту (х). Рассчитывается произведение $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ и строятся зависимости $t_{\text{пк}}$ и $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ от х. По максимальному значению произведения $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ определялась доля $x^{\text{опт}}$ и оптимальная балансовая температура $t_{\text{пк}}^{\text{опт}}$.

Для эндотермических генераторов с газовым обогревом составлена система нелинейных уравнений теплового баланса

$$[(1-x)q_{x_1} + q_{x_1}^* \cdot x]\eta^* + C_{\text{пг}} t_{\text{пг}}^* + C_{\text{в}} t_{\text{в}}^* = q_{x_2}(1 - r_{\text{пг}}^L/r_{\text{пг}}^0)x + C_{\text{пк}} t_{\text{пк}} \cdot x \quad (4)$$

и материального баланса:

$$-\frac{w}{\varepsilon} \frac{dr_{\text{пг}}}{dz} = K_1 S r_{\text{пг}}, \quad (5)$$

с граничным условием

$$z = 0; r_{\text{пг}}|_{z=0} = 0,22.$$

$$\eta^* = 1 - q_2 - q_3 - q_5.$$

В левой части уравнения (4) приход теплоты от продуктов полного сгорания метана, идущего на обогрев реторты и от реакции неполного сгорания метана с воздухом, поступающими на конверсию. В правой части – расход теплоты на эндотермическую реакцию (2) и подогрев продуктов конверсии этой же реакции.

x – доля метана, подаваемого на конверсию в реторту, а $(1-x)$ – доля метана, подаваемого на эндотермическую реакцию и подогрев продуктов этой реакции.

Скорость, с учетом увеличения объема продуктов конверсии, определяется из выражения $w = \frac{w_0}{1+2r_{\text{пр}}}$, где $w_0 = w^* \frac{273+t_{\text{пк}}}{273}$, w^* – скорость продуктов конверсии при нормальных условиях в расчете на свободное сечение реторты, м/с.

Решение уравнения (5) при упомянутом граничном условии с учетом увеличения объема продуктов конверсии

$$r_{\text{пр}} = \frac{1}{6,5 \exp\left(\frac{K_1 \varepsilon S L}{w_0}\right) - 2}. \quad (6)$$

Концентрации остальных компонентов продуктов конверсии на выходе из реторты высотой L , находились из материального баланса уравнения реакции (2):

$$\text{водяных паров:} \quad r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,5 - 0,666(0,75 - 3,38r_{\text{пр}})}{4,88}; \quad (7)$$

$$\text{водорода:} \quad r_{\text{H}_2} = \frac{2,666(0,75 - 3,38r_{\text{пр}})}{4,88}; \quad (8)$$

$$\text{окси углерода:} \quad r_{\text{CO}} = \frac{1,333(0,75 - 3,38r_{\text{пр}})}{4,88}; \quad (9)$$

$$\text{диоксида углерода:} \quad r_{\text{CO}_2} = \frac{0,25 - 0,333(0,75 - 3,38r_{\text{пр}})}{4,88}; \quad (10)$$

$$\text{азота:} \quad r_{\text{N}_2} = 1 - (r_{\text{пр}} + r_{\text{CO}_2} + r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{CO}} + r_{\text{H}_2}), \quad (11)$$

Оптимальное значение доли метана x зависит от нескольких параметров: скорости продуктов, высоты слоя катализатора и его порозности, термического КПД, констант скорости сопутствующих реакций, соотношения реагирующих компонентов на входе в реактор, внешней удельной площади поверхности катализатора.

Из уравнения (4) выражена доля метана x :

$$x = \frac{q_{x_1} \cdot \eta^* + c_{\text{пр}} t_{\text{пр}}^* + c_{\text{в}} t_{\text{в}}^*}{q_{x_1} \cdot \eta^* + c_{\text{пк}} t_{\text{пк}} + q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{\text{пр}}}{r_{\text{о}}}\right) - q_{x_1} \cdot \eta^*},$$

и строили зависимость $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ и $t_{\text{пк}}$ от x для ряда производительностей (рисунок 1).

Максимальному значению произведения $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ соответствует оптимальная балансовая температура $t_{\text{пк}}^{\text{опт}}$ и доля $x^{\text{опт}}$. Для ЭН-60Г оптимальные параметры $x^{\text{опт}} = 0,75$, $t_{\text{пк}}^{\text{опт}} = 1000$ °С, $x^{\text{опт}} (r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}}) \cdot 100 = 45,1$ %.

Состав продуктов конверсии по методу: (% , объемн.) CO – 20; H₂ – 40; CH₄ – 0,5; CO₂ – 0,12; H₂O – 0,244, N₂ – 39,136.

Коэффициент полезного действия конверсии (химический КПД) рассчитывался из выражения

$$\eta_k = \frac{Q_{\text{рпк}}^{\text{н}} \cdot x \cdot V_0}{Q_{\text{рпг}}^{\text{н}}} \cdot 100. \quad (12)$$

Экономия топлива (метана), %, при выводе эндотермических генераторов на оптимальные параметры, рассчитывалась из выражения

$$\Delta b = \left(\frac{\eta_k^{\text{опт}} - \eta_k}{\eta_k^{\text{опт}}} \right) \cdot 100 = \frac{|x^{\text{опт}} - x| \cdot 100}{x^{\text{опт}}}. \quad (13)$$

Экспериментальные исследования

В промышленном эндогенераторе ЭН-60Г установленная мощность газовых горелок 43,4 кВт. Расход природного газа B с теплотой сгорания 35820 кДж/м³, через упомянутые горелки равен 4,46 м³/час. Расход воздуха на горелки, при коэффициенте расхода воздуха $\alpha = 1,15$ равен $V_0 \cdot B \cdot \alpha = 9,44 \cdot 4,46 \cdot 1,15 = 48,4$ м³/ч. Из уравнений (1) и (2) видно, что для получения одного м³ эндотермической атмосферы, необходимо в реторту на конверсию подавать $1/4,88 = 0,249$ м³ метана. При максимальной производительности в реторту на конверсию следует подавать $60 \cdot 0,249 = 12,29$ м³ метана в час (60 – максимальная производительность эндогенератора по продуктам конверсии, м³/ч при н.у.). Расход воздуха в реторту на конверсию равен $12,29 \cdot 0,5 \cdot 4,76 = 29,25$ м³/ч. Упомянутые расходы метана, воздуха, продуктов конверсии устанавливали на действующем эндотермическом генераторе по штатным ротаметрам, состав продуктов конверсии и полного сгорания определяли на хроматографе. Температуру измеряли ПП (платина – платинародиевой) – термопарой. Термический КПД определяли экспериментально по обратному балансу ($\eta = 66,58$ %).

Состав эндотермической атмосферы $r_{\text{пг}} = 0,1$; $r_{\text{H}_2} = 40$; $r_{\text{CO}} = 20,2$; $r_{\text{CO}_2} = 0,03$; $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0,06$; $r_{\text{N}_2} = 39,61$ (% объемные). Концентрация водяного пара в продуктах конверсии, м³/м³, определяли по замеренному на хроматографе составу сухого газа $r_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \left(\frac{r_{\text{N}_2}^*}{3,76} - r_{\text{CO}_2}^* - 0,5r_{\text{CO}}^* - r_{\text{O}_2}^* \right)$. Далее состав пересчитывался на влажный газ.

Экспериментально полученные значения ($x = 0,733$, $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}}) = 44,1$ %) позволили нанести рабочую точку на график (рис. 1). При этом балансовая температура $t_{\text{пк}} = 1100$ °С. При выводе эндогенератора на оптимальные параметры значения составляют: $x^{\text{опт}} = 0,75$, $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}}) = 45,1$ %, $t_{\text{пк}}^{\text{опт}} = 1000$ °С, расход метана в камеру обогрева уменьшился с 4,45 до 4,09 м³/ч, т.е. на 8 %.

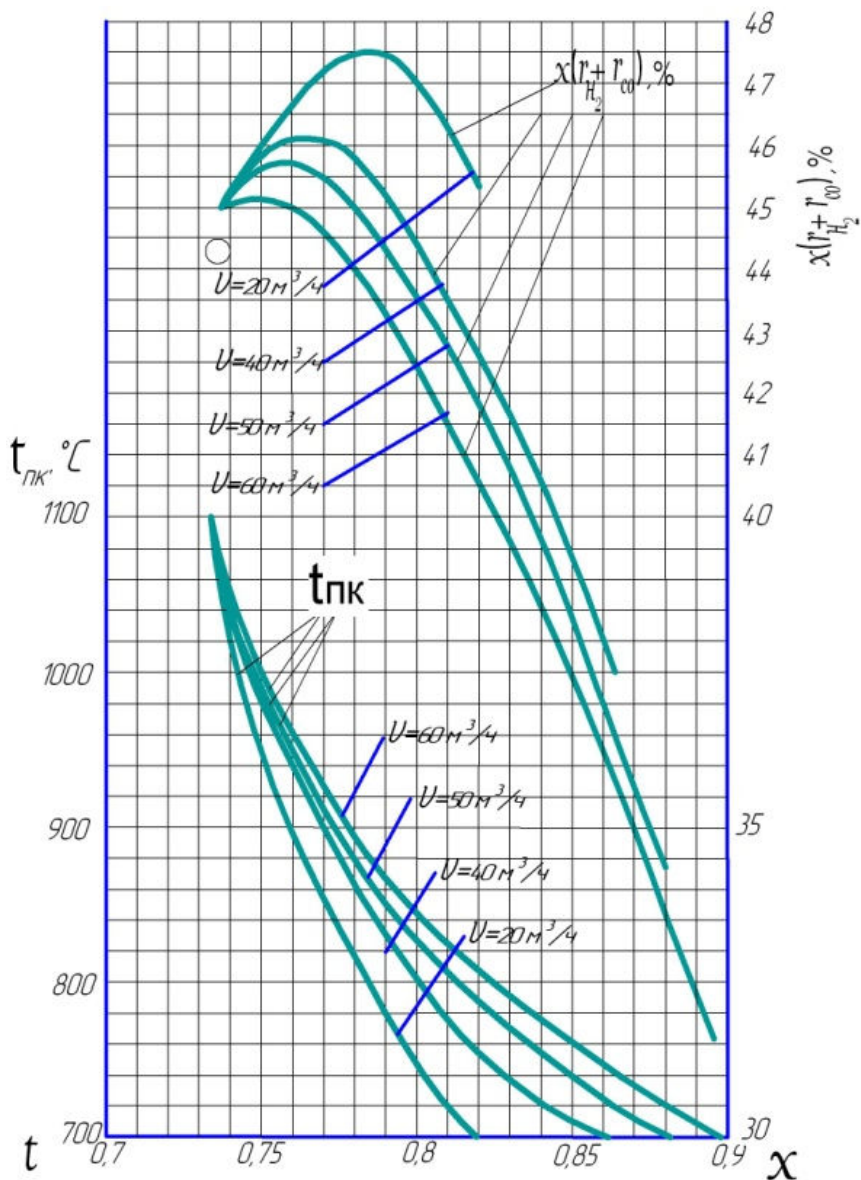


Рис. 1. Зависимость $x(r_{H_2} + r_{CO})$ и $t_{пк}$ от x при различной производительности эндотермического генератора ЭН-60Г. $\eta^* = 66,58 \%$. Экспериментальная точка с координатами: $\circ - x = 0,733$; $x(r_{H_2} + r_{CO}) = 44,1 \%$, (производительность $60 \text{ м}^3/\text{ч}$). Точка с оптимальными параметрами $x^{опт} = 0,75$, $x(r_{H_2} + r_{CO}) = 45,1 \%$, $t_{пк}^{опт} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

дуются регулировать не температуру стенки реторты, а долю метана подаваемого на эндотермическую реакцию и подогрев продуктов этой реакции $(1-x)$.

Во второй части главы, на основе метода, проведена оптимизация параметров работы эндотермических генераторов с электрическим обогревом реторты по максимальному выходу оксида углерода и водорода при минимальном расходе электрической энергии, идущей на обогрев реторты с катализатором.

С этой целью в уравнении (4) первый член слева $[q_{x_1}^* \cdot x + (1-x)q_{x_1}] \eta^*$ заменен на $[q_{x_1}^* \cdot x + (1-x)q_3] \eta^{**}$. Уравнения материального баланса (6-11) остаются неизменными. η^{**} – КПД камеры обогрева $(1-q_5)$, q_3 – теплота,

Промышленные эндотермические генераторы, как правило, работают на переменных режимах по производительности. С целью получения минимального расхода метана на обогрев реторты, при любом фиксированном расходе метана на конверсию, при любой производительности эндотермического генератора, строилась зависимость расхода метана на обогрев реторты V^{**} от расхода метана на конверсию V^* при оптимальных параметрах работы эндотермического генератора (рис. 2).

Графиком на рисунке 2 следует пользоваться при переменном режиме работы установки.

Для эксплуатации эндотермических генераторов с газовым обогревом реторты рекомендуется

полученная от электронагревателей в расчете на 1 кг метана, сгоревшего в парогенераторах ТЭС, кДж/кг:

$$q_3 = \frac{3600}{B_{\text{эз}} \cdot \rho_{\text{пг}}} = 18674.$$

где $B_{\text{эз}}$ - удельный расход условного топлива 0,33 кг или 0,27 м³ натурального топлива (природного газа) в энергетической системе на производство 1 кВт · ч электрической энергии. $\rho_{\text{пг}}$ - плотность природного газа равная 0,714 кг/м³.

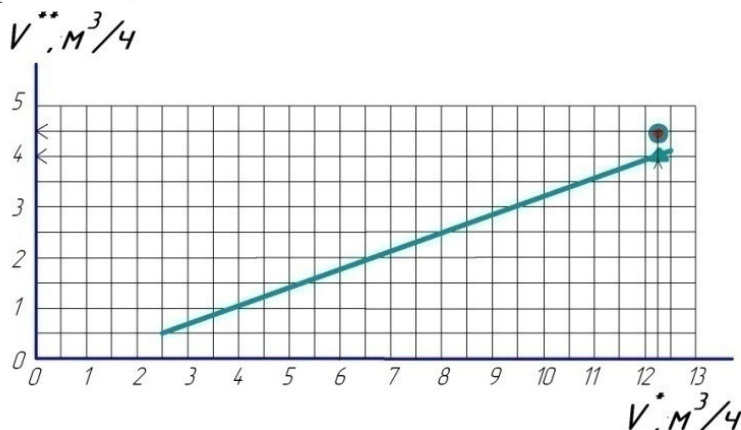


Рис. 2 Зависимость расхода метана на обогрев реторты V^{**} от расхода метана на конверсию V^* при оптимальных параметрах работы эндогенератора ЭН-60Г ($\eta^* = 66,58\%$). \bullet - экспериментальная точка после дополнительной теплоизоляции установки. \blacktriangle - при оптимальных параметрах реактора.

Интервал балансовых температур ($t_{\text{пк}}$) задавался от 500 до 1100 °С. Результаты расчета графически нанесены на рисунке 3, из которого находили $x^{\text{опт}} = 0,63$, оптимальную балансовую температуру $t_{\text{пк}}^{\text{опт}} = 910$ °С, при производительности аппарата (V) 60 м³/ч. Расход метана на конверсию $V^* = V \cdot 0,2049 = 60 \cdot 0,2049 = 12,29$ м³/ч (0,00244 кг/с). Расход воздуха на конверсию $V_{\text{в}}^* = 29,27$ м³/ч (0,00813 м³/с).

При увеличении доли x количество продуктов на выходе из реторты возрастает, но одновременно падает температура в объеме катализатора и концентрация H_2 и CO , а зависимость $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ от x проходит через максимальное значение. В точке максимума определялось значение $x^{\text{опт}}$ графическим методом, балансовая температура $t_{\text{пк}}^{\text{опт}}$ и состав продуктов на выходе.

Удельный расход электроэнергии, кВт·ч, на 1 м³ продуктов конверсии рассчитывался из выражения:

$$\mathfrak{E}^* = \frac{(1-x)q_3\rho_{\text{пг}}}{3600x \cdot 4,88}, \text{ или в кДж/кг } \mathfrak{E}^{**} = \frac{(1-x)q_3}{x}.$$

Балансовую температуру определяли при \mathfrak{E}^{**} из уравнения теплового

баланса:

$$t_{\text{пк}} = \frac{(\mathfrak{E}^{**} + q_{x_1}^*) \cdot \eta^{**} + c_{\text{пг}} \cdot t_{\text{пг}}^* + c_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}}^* - q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{\text{пг}}^L}{r_{\text{пг}}^0}\right)}{c_{\text{пк}}}$$

Требуемую электрическую мощность для обогрева реторты при оптимальных параметрах, кВт, рассчитывали из выражения:

$$Q_3 = \frac{\left[q_{x2} \left(1 - \frac{r_{\text{пг}}^L}{r_{\text{пг}}^0} \right) + c_{\text{пк}} \cdot t_{\text{пк}}^{\text{опт}} - (q_{x1}^* \cdot \eta^{**} + c_{\text{пг}} \cdot t_{\text{пг}}^* + c_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}}^*) \right] G_{\text{пг}}^{\text{к}}}{\eta^{**}},$$

где $G_{\text{пг}}^{\text{к}}$ - расход природного газа на конверсию в реторту, кг/с.

Для ЭН-60 зависимость $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ проходит через максимальное

значение при $x^{\text{опт}} = 0,63$, при этом балансовая температура составляет 910°C ($L = 1 \text{ м}$, $w^* = 1 \text{ м/с}$), $\eta^* = 76,3\%$ (рис. 3).

Удельный расход электроэнергии равен $0,475 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на 1 м^3 продуктов конверсии на выходе из реторты при нормальных условиях.

Состав продуктов конверсии при $x^{\text{опт}} = 0,63$ и $t_{\text{пк}} = 910^\circ\text{C}$ следующий (% объемн.): $\text{CH}_4 - 0,663$; $\text{H}_2\text{O} - 0,445$; $\text{H}_2 - 39,76$; $\text{CO} - 19,83$; $\text{CO}_2 - 0,222$; $\text{N}_2 - 39$.

Экспериментальные исследования

Для максимальной производительности ЭН-60 необходимый расход природного газа $60 \cdot 0,2049 = 12,29 \text{ м}^3/\text{ч}$, для ЭН-125 – $125 \cdot 0,2049 = 25,61 \text{ м}^3/\text{ч}$. Расход воздуха на конверсию для ЭН-60 и ЭН-125 равен $12,29 \cdot 0,5 \times 4,76 = 29,27$ и $25,61 \cdot 0,5 \times 4,76 = 60,95 \text{ м}^3/\text{ч}$. Термический КПД определен экспериментально и равен $0,763$ (76,3%).

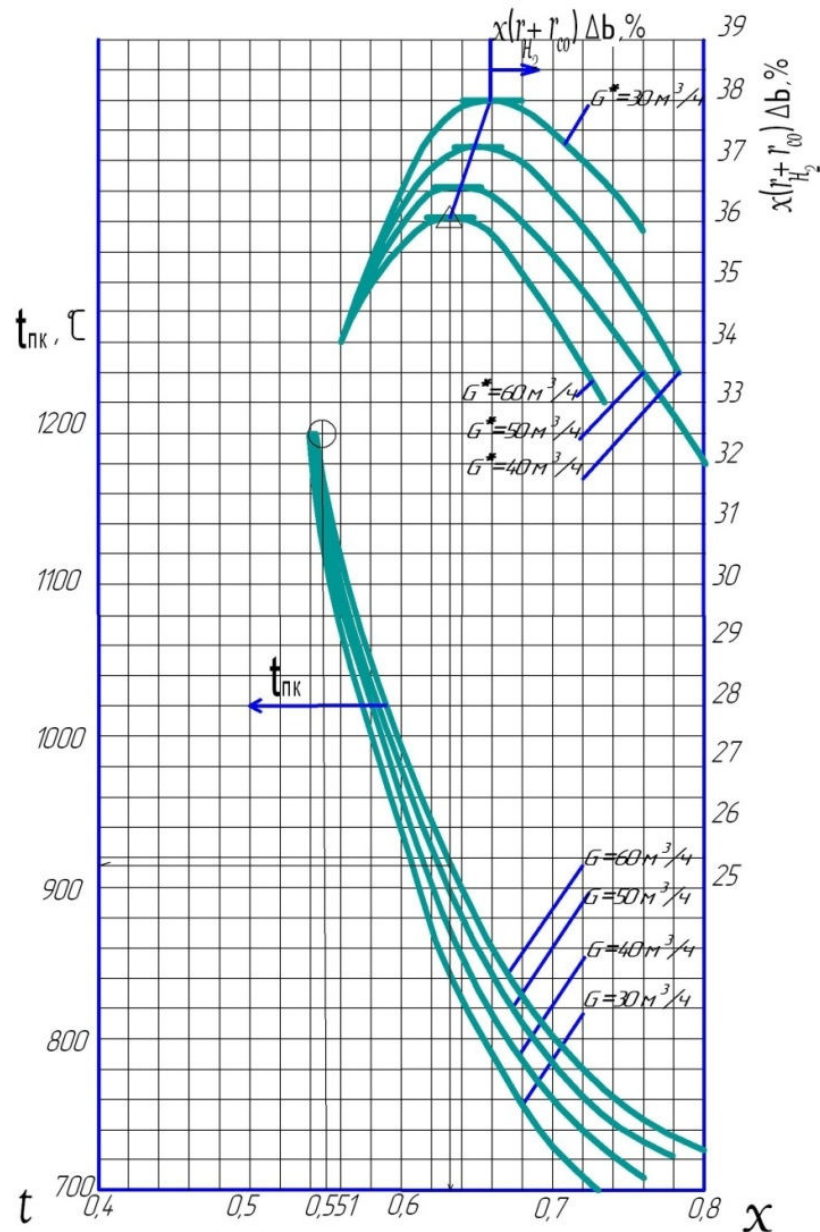


Рис. 3. Зависимость $t_{\text{пк}}$ и $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ от x при различной производительности эндогенератора ЭН-60 ($\eta^{**} = 0,763$). Экстремальная точка $\Delta - x = 0,63$, $x^{\text{опт}}(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}}) = 36,2$; – при оптимальных параметрах. \oplus - точка при паспортном значении электрической мощности = 37 кВт.

Для замера электрической мощности подключен ваттметр. Расходы метана, воздуха и продуктов конверсии устанавливали по штатным ротаметрам. Состав атмосферы на выходе - на хроматографе.

Для ЭН-60, при паспортном значении электрической мощности равной 37 кВт, балансовая температура ($t_{\text{пк}}^*$) составляет 1186 °С. Экспериментально полученная точка нанесена на рисунке 3: $x = 0,551$. $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}}) = 0,551(39+20) = 32,5\%$,

При оптимальной балансовой температуре $t_{\text{пк}}^{\text{опт}} = 910$ °С (определена из уравнения теплового баланса), подводимая электрическая мощность равна 28,5 кВт. При установке её на эндогенераторе, дельный расход электрической энергии составил $\mathcal{E}^* = \frac{28,5}{60} = 0,475$ кВт/ч. Состав продуктов конверсии, определенный на хроматографе следующий: $\text{CH}_4 - 0,663$; $\text{H}_2\text{O} - 0,445$; $\text{H}_2 - 38,5$; $\text{CO} - 19$; $\text{CO}_2 - 0,2225$; $\text{N}_2 - 41,17$ (% объемн.). Экспериментально полученная точка: $x^{\text{опт}} = 0,63$; $x^{\text{опт}}(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}}) = 0,63(38,5+19) = 36$ % нанесена на рисунке 3. Избыточная электрическая мощность $37 - 28,5 = 8,5$ кВт расходуется на перегрев продуктов на 276 °С сверх оптимальной температуры. Удельный расход электроэнергии $\mathcal{E}^* = 0,475$ кВт · ч/м³

Для работы при переменной производительности реактора построена зависимость подводимой электрической мощности от расхода метана в реторту на конверсию (рисунок 4).

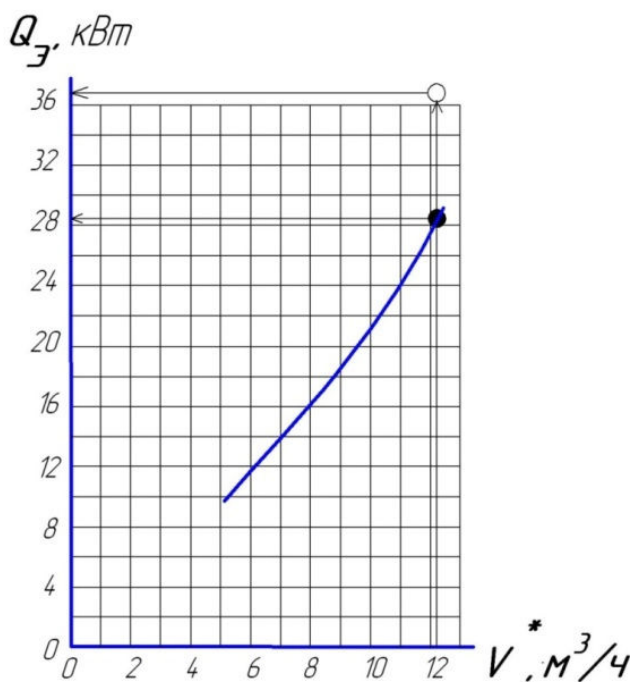


Рис. 4. Зависимость электрической мощности от расхода метана в реторту эндогенератора ЭН - 60. ● – эксперимент при оптимальных параметрах, при $V = 60$ м³/ч; ○ – точка при установленной мощности электронагревателей.

Каждая точка на кривой, рисунка 4, соответствует оптимальным параметрам при любой производительности.

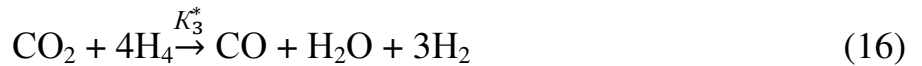
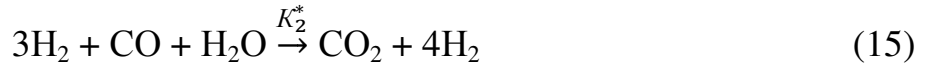
Эксперименты, проведенные на ЭН-125 позволили вывести установку на оптимальные параметры, уменьшить подводимую мощность с 45 до 40 кВт, устранить перегрев продукта на 50 °С. Удельный расход электроэнергии $\mathcal{E}^* = 0,32$ кВт · ч/м³.

При эксплуатации эндогенераторов с электрическим обогревом реторты предлагается регулировать не температуру стенки реторты, а удельную электрическую мощность (\mathcal{E}^*).

В третьей главе выполнена оптимизация параметров трубчатых печей с целью экономии топлива.

В первой части главы рассмотрена оптимизация параметров трубчатых печей при производстве восстановительного газа паровой конверсией метана.

Процесс паровой конверсии метана, при отношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:1$ протекает по реакции (14), которая сопровождается прямой (15) и обратной (16) реакциями конверсии СО водяным паром (реакции водяного газа).



Уравнение теплового баланса будет иметь вид:

$$(1-x)q_{x_1}\eta^* + C_{\text{III}} t_{\text{III}}^* + x \cdot C_{\text{II}} t_{\text{II}}^* + (1-x)C_{\text{B}} t_{\text{B}}^* = \\ = q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{\text{III}}^L}{r_{\text{III}}^0}\right) x + x \cdot C_{\text{ПК}} t_{\text{ПК}}, \quad (17)$$

здесь: $\eta^* = 1 - q_2 - q_3 - q_5$.

Концентрацию компонентов определяли из уравнений:

для метана
$$r_{\text{M}} = 0,5 \exp\left(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right); \quad (18)$$

для углекислого газа
$$r_{\text{CO}_2} = \frac{0,25 \cdot K_2^*}{K_1 - K_3^*} \left[\exp\left(-\frac{K_3^* \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right) - \exp\left(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right) \right]; \quad (19)$$

для оксида углерода

$$r_{\text{CO}} = 0,25 \cdot \frac{K_1 - K_2^* - K_3^*}{K_1 - K_3^*} \left[1 - \exp\left(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right) \right] + \frac{0,25 \cdot (K_2^* + K_3^*)}{K_1 - K_3^*} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{K_3^* \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right) \right]; \quad (20)$$

для водяных паров

$$r_{\text{II}} = 0,5 \exp\left(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right) - \frac{0,5 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot K_2^* \cdot K_1}{w \cdot (K_1 - K_3^*)} \cdot z \cdot \exp\left(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right) + 0,5 \frac{K_2^* \cdot K_3^*}{(K_1 - K_3^*)^2} \times \\ \times \left[\exp\left(-\frac{K_3^* \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right) - \exp\left(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right) \right]; \quad (21)$$

для водорода
$$r_{\text{H}_2} = 0,75 - 0,25 \exp\left(-\frac{K_1 \cdot S \cdot \varepsilon \cdot z}{w}\right) - r_{\text{II}}. \quad (22)$$

Балансовые температуры задавались в диапазоне 800 – 1300 °С, определялся состав продуктов и доля метана, подаваемого на конверсию (x). Строилась зависимость произведения $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ и $t_{\text{ПК}}$ от доли x . Произведение $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ от доли x проходит через максимальное значение, которому соответствует оптимальная балансовая температура $t_{\text{ПК}}^{\text{опт}} = 850 - 900$ °С, $x^{\text{опт}} = 0,62 - 0,63$. При таких параметрах получается восстановительных газ следующего состава (% , объемн.): CH_4 - 0,337; CO - 24,8; H_2O - 0,334; CO_2 - 0,229; H_2 - 74,3, удовлетворяющий требованиям предъявляемым к восстановительным атмосферам.

Экспериментальные исследования

Для подтверждения результатов, полученных расчетным методом, проведены эксперименты на эндогенераторе ЭН-30 с электрическим обогревом реторты. Вместо воздуха, к метану, подавался перегретый водяной пар. В кольцевую реторту диаметром 180 мм и шириной кольца 40 мм помещался алюмоникелевый катализатор КСН – 2. Результаты расчета и эксперимента приведены графически на рисунке 5.

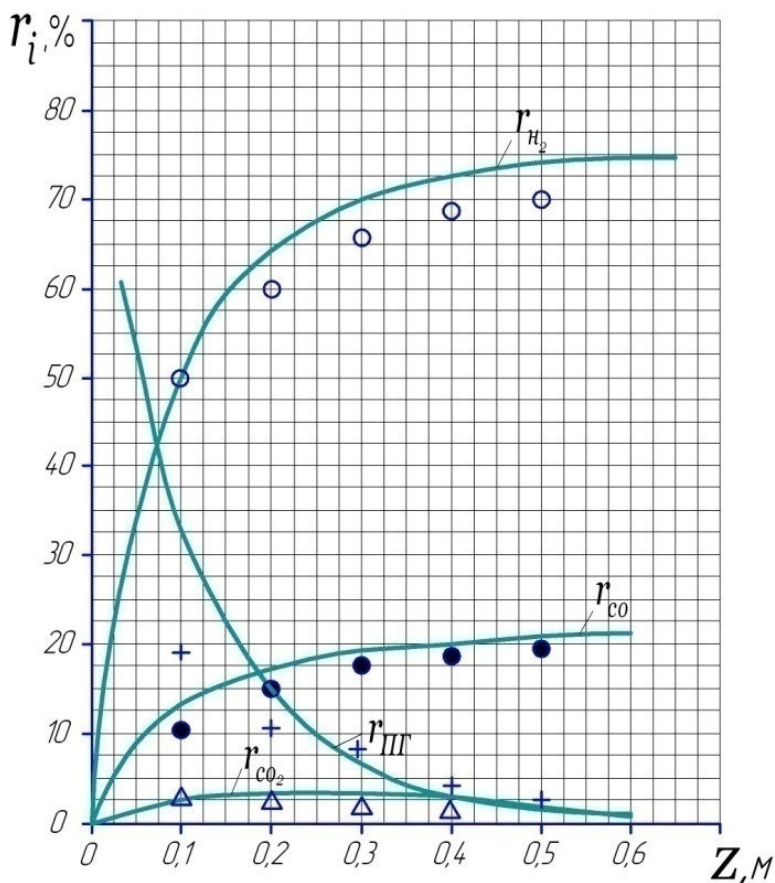


Рис. 5 Газообразование по высоте реторты при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость продуктов, $w = 1,67\text{ м/с}$. Состав приведен на сухую массу. Точки – экспериментальные данные.

Температуру, по высоте слоя, замеряли ТП – термопарой, перемещаемой в тонкостенной трубке, заваренной с нижнего торца. Расходы метана и водяного пара равнялись 6,15 и 4,94 кг/ч соответственно. Расход метана измерялся штатным ротаметром, расход водяного пара – заранее протарированной дроссельной шайбой. Состав продуктов конверсии определяли забором проб посредством

газозаборных трубок с последующим анализом на хроматографе и пересчете на влажный газ.

Метод использовали для оптимизации параметров процесса паровой конверсии метана в трубчатых печах при отношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:1$.

Эксперименты проведены на эндогенераторе ЭН-60Г с газовым обогревом реторты. Температуру процесса изменяли в пределах $710 - 930\text{ }^{\circ}\text{C}$ расходом метана и воздуха, поступающих на горение. В реторту вместо воздуха подавали перегретый водяной пар 5,63 кг/ч, метан на конверсию шел с расходом – $7\text{ м}^3/\text{ч}$, на обогрев реторты от 3,3 до $4,5\text{ м}^3/\text{ч}$, воздух на горение, в диапазоне от 35 до $42\text{ м}^3/\text{ч}$. Экспериментально полученная зависимость $x(r_{H_2} + r_{CO})$ и $t_{\text{пк}}$ от доли x представлены на рисунке 6, из которого видно, что оптимальная доля метана подаваемого в реторту ($x^{\text{опт}}$) составляет 0,62, а оптимальная доля метана, поступающего на осуществление эндотермической реакции и подогрев продуктов этой реакции $(1-x)$, равна 0,38, $t_{\text{пк}}^{\text{опт}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

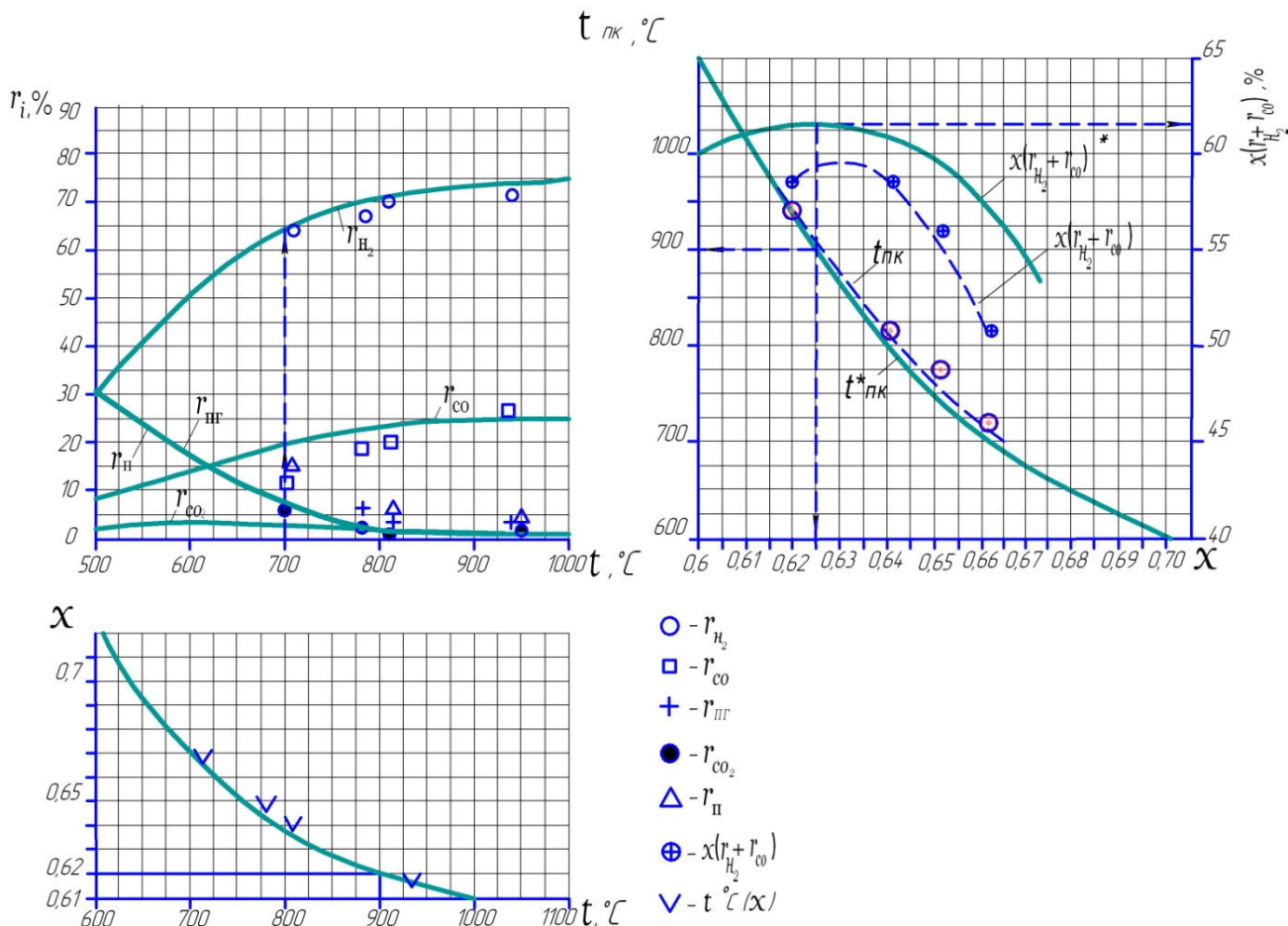


Рис. 6. Зависимость концентрации продуктов, балансовой температуры и произведения $x(r_{H_2} + r_{CO})$, % от доли x метана, идущего на паровую конверсию. $t_{ПК}^*$ - расчетная зависимость, $t_{ПК}$ - экспериментальная зависимость. $x(r_{H_2} + r_{CO})^*$, % - расчетная зависимость, $x(r_{H_2} + r_{CO})$ - экспериментальная зависимость.

Метод был опробован для определения оптимальных рабочих параметров трубчатой печи, установленной на ОАО «ОЭМК», в которой восстановительную атмосферу получают конверсией метана обратным газом, выходящим из шахтной печи после восстановления железорудных окатышей. Термический КПД трубчатой печи $\eta^* = 54,5$. Производительность трубчатой печи $26,2 \text{ м}^3/\text{с}$.

Определено, что печь работает на следующих параметрах: $x = 0,635$, $(1-x) = 0,365$, $t_{ПК} = 1020 \text{ °C}$. Эти параметры не обеспечивают оптимальный режим, как по восстановительному потенциалу, который равен 8,8, так и по расходу метана на обогрев трубчатой печи $(1-x)$.

Максимальный выход восстановительных газов достигается при доле метана, поступающего на осуществление эндотермической реакции и подогрев продуктов этой реакции $(1-x)$ при 0,395. Балансовая температура возрастет на 200 °C . Восстановительный потенциал среды станет 13,9. Доля метана, идущего на конверсию в трубчатой печи, станет $x = 0,605$. Состав восстановительного газа за трубчатой печью (% , объемн.) $\text{CO} - 29,7$; $\text{H}_2 - 54,8$; $\text{CH}_4 - 3,24$; $\text{CO}_2 - 5,67$; $\text{H}_2\text{O} - 3,9$; $\text{N}_2 - 2,7$.

Во второй части главы проведена оптимизация параметров трубчатой печи, используемой при производстве водорода.

Водяной пар с метаном, в соотношении 2:1 вводится в трубчатую печь с плотным слоем алюмоникелевого катализатора, где протекает эндотермическая реакция:



с тепловым эффектом $q_{x_2} = 12912$ кДж на 1 кг исходного метана и увеличением объема продуктов в 1,66 раза. Параллельно идет прямая (15) и обратная (16) реакции водяного газа.

По методу рассчитывался полный состав продуктов конверсии: $r_{\text{H}_2}, r_{\text{CO}}, r_{\text{CO}_2}, r_{\text{H}_2\text{O}}$ в диапазоне температур ($t_{\text{пк}}$) от 700 до 1200 °С, а из уравнения теплового баланса находилась доля – x и произведение $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$. Строилась зависимость $x(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})$ и $t_{\text{пк}}$ от x .

Полученные данные проверялись экспериментом на реакторе ЭН-60Г при отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2 : 1$, $t_{\text{пк}} = 710$ °С и доле $x = 635$. Расход природного газа составлял – 7 м³/ч, пара – 11,3 кг/ч, метана на обогрев реторты – 4 м³/ч, воздуха – 43,5 м³/ч. Замеренный на хроматографе состав продуктов конверсии следующий (% , объемн.): $\text{CO} - 12,3$; $\text{H}_2 - 55,2$; $\text{CH}_4 - 3,95$; $\text{CO}_2 - 4,75$; $\text{H}_2\text{O} - 23,8$.

Результаты, полученные в процессе эксперимента, удовлетворительно сочетаются с результатами, полученными по методу.

В четвертой главе рассмотрена энергетическая эффективность ряда способов получения водорода. Приведен сравнительный анализ по затратам условного топлива для четырех способов производства 1 кг водорода:

- паровой конверсией метана;
- газификацией углерода твердого топлива;
- пиролизом метана;
- электролизом воды.

Показано, что для производства 1 кг H_2 требуется 4,74; 6,24; 7,56 и 19,6 кг условного топлива паровой конверсией метана, газификацией углерода твердого топлива, пиролизом метана и электролизом воды соответственно. Самым затратным по расходу условного топлива является способ получения водорода электролизом воды, самым мало затратным – паровой конверсией метана. Картина не меняется, если сравнить себестоимость водорода: по первому способу – 2 – 2,5 \$ и по четвертому способу производства – 8 – 10 \$ за 1 кг водорода. Поэтому в диссертации этот способ и принят к разработке.

В пятой главе выполнена разработка двухзонного реактора с псевдооживленным слоем дисперсного алюмоникелевого катализатора, для производства водорода паровой конверсией метана, и реактора, с псевдооживленным слоем дисперсного железохромового катализатора, для осуществления экзотермической реакции водяного газа, использующихся в технологических схемах производства водорода.

Принципиальная технологическая схема производства водорода из метана представлена на рисунке 7.

$$\begin{aligned}
& (1-x) \cdot [q_{x_1} \cdot (1-q_3-q_5) + q_B] + q_{II} + q_{III} = \\
& = q_{x_2} \cdot \left(1 - \frac{\bar{r}_{III}^L}{r_{III}^o}\right) + [x \cdot C_{ПК_1} + (1-x) \cdot C_{ПС}] \cdot t
\end{aligned} \tag{25}$$

и материального баланса для процессов в пузырях

$$-w_{br} \cdot \frac{dr_{III}}{dz} = K_1 \cdot \beta_1 \cdot S^* \cdot r_{III} \tag{26}$$

с граничным условием:

$$z=0; r_{III}|_{z=0} = r_{III}^o = \frac{1}{3} = 0,333$$

Скорость подъема пузырей при реальных параметрах рассчитывалась из уравнения

$$w_{br}^* = \frac{(w_p - w_{mf})(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_p - \varepsilon_{mf}}, \tag{27}$$

а влияние увеличения объема продуктов реакции на скорость, при уменьшении r_{III} , учитывалось выражением

$$w_{br_1} = \frac{w_{br_1}^*}{1 + 2r_{III}}, \tag{28}$$

$$\beta_1 = \frac{1}{\frac{SK_1}{(K_{bc})_b} + \frac{1}{\gamma_c}} \tag{29}$$

учитывает процессы массообмена в облаке пузырей.

Решение уравнения (26) при указанном граничном условии имеет вид:

$$r_{III}^{Lbr} = \frac{1}{5 \exp\left[\frac{16K_1\beta_1 S_0 \cdot \frac{1}{6}L}{w_{br}^*}\right] - 2}, \tag{30}$$

Доля исходных реагентов, фильтрующихся через плотную фазу со скоростью w_{mf} , доходит до равновесия r_{III}^p . Поэтому усредненная концентрация на выходе из кипящего слоя рассчитывалась из уравнения

$$r_{III}^L = \frac{w_{mf_1} \cdot r_{III}^p + (w_{ПК_1} - w_{mf_1}) \cdot r_{III}^{Lbr}}{w_{ПК_1}}, \tag{31}$$

Концентрация остальных газов рассчитывается из уравнения кинетики (материального баланса) (27).

$$\bar{r}_H^L = \frac{1}{5} (1 + 7\bar{r}_{III}^L) \tag{32}$$

$$\bar{r}_{CO}^L = \frac{1}{5} (1 - 3\bar{r}_{III}^L) \tag{33}$$

$$\bar{r}_{H_2}^L = 1 - (\bar{r}_{H_2}^L + \bar{r}_{CO}^L + \bar{r}_{CO}^L) \quad (34)$$

Балансовая температура задавалась в диапазоне от 500 до 1100 °С. По методу рассчитывался полный состав продуктов конверсии. Экономия топлива (метана), %, при выводе установки на оптимальные параметры (Δb) рассчитывали по выражению (13). Результаты расчетов приведены на рисунке 8, из которого получены оптимальные параметры данного реактора – $x = 0,63$, $(1-x) = 0,37$, $t_{\text{пк}} = 870$ °С. Состав продуктов конверсии на выходе из реактора (% , объемн.): $CH_4 - 6$; $CO - 16,4$; $H_2O - 28,5$; $H_2 - 49,1$.

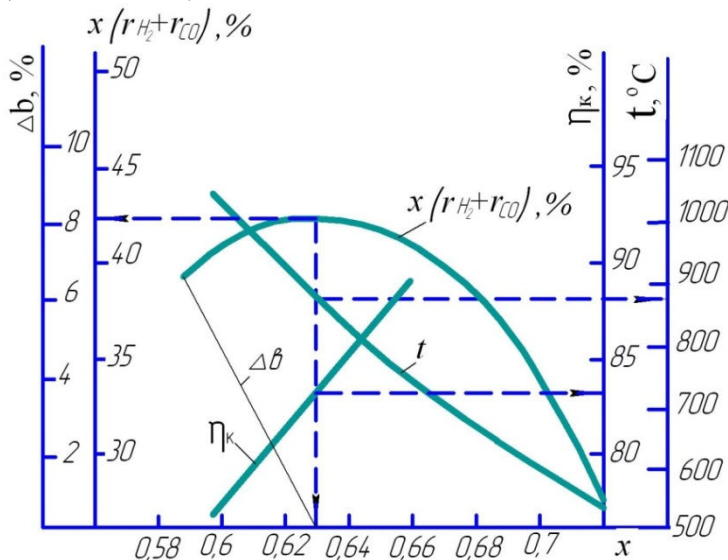


Рис. 8 Зависимость произведения $x(\bar{r}_{H_2} + \bar{r}_{CO})$, коэффициента полезного действия конверсии η_k и экономии метана Δb от доли полезно отводимого продукта – x при оптимизации параметров. Диаметр частиц алюмоникелевого катализатора $d_p = 1$ мм.

Заканчивает пятую главу оптимизация параметров реактора с кипящим слоем железохромового катализатора для проведения реакции паровой конверсии оксида углерода (водяного газа).

Продукты паровой конверсии метана далее, из реактора 1, поступают в реактор 2 с дисперсным железохромовым катализатором, где протекает прямая реакция конверсии CO водяным паром (15) с образованием CO_2 и одновременное его реагирование с H_2 по обратной реакции водяного газа (16).

При возрастании температуры увеличивается константа скорости прямой реакции K_2 и еще быстрее растет константа скорости обратной реакции $K_3 = K_2 / K_p$, т.к. константа равновесия K_p , для данной реакции, с увеличением температуры быстро уменьшается. Поэтому следует ожидать, что при увеличении температуры от 200 до 700 °С концентрации водорода и углекислого газа будут проходить через максимальное, а концентрации оксида углерода и водяных паров через минимальные значения.

Для кипящего слоя дисперсного железохромового катализатора с удельной внешней поверхностью $S = 8,68 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{м}^3$, в предположении о том, что состав на выходе из кипящего слоя определяется процессами в пузырях и в плотной фазе, составлена система из двух дифференциальных уравнений для прямой и обратной реакции конверсии CO водяным паром:

для CO_2 в пузырях

$$w_{br2} \frac{dr_{CO_2}}{dz} = S \cdot K_2 \cdot \beta_2 \cdot r_{CO} - S \cdot K_3 \cdot \beta_3 \cdot r_{CO_2}, \quad (35)$$

и для CO в пузырях:

$$w_{br_2} \frac{dr_{CO}}{dz} = -S \cdot K_2 \cdot \beta_2 \cdot r_{CO} + S \cdot K_3 \cdot \beta_3 \cdot r_{CO_2}. \quad (36)$$

Продукты, выходящие из плотной фазы, имеют равновесный состав.

Граничные условия $r_{CO_2}|_{z=0} = 0; r_{CO}|_{z=0} = \frac{1}{5},$

w_{br_2} - скорость подъема пузыря (см. 27);

β_2 и β_3 - (см. 29), только вместо K_1 подставляется K_2 и K_3 , соответственно.

Решение системы (35-36) при упомянутых граничных условиях имеет вид:

$$r_{CO_2}^{Lbr} = \frac{1}{5} \frac{K_2 \cdot \beta_2}{K_2 \beta_2 + K_3 \beta_3} \left[1 - \exp \left(- \frac{S(K_2 \beta_2 + K_3 \beta_3) \cdot L}{w_{br_2}} \right) \right]. \quad (37)$$

Усреднение концентрации на выходе из реактора

$$\bar{r}_{CO_2} = \frac{w_{mf_2} r_{CO_2}^p + (w_{ПК_2} - w_{mf_2}) r_{CO_2}^{Lbr}}{w_{ПК_2}}. \quad (38)$$

Из материального баланса по углероду находится концентрация оксида углерода

$$\bar{r}_{CO} = \frac{1}{5} - \bar{r}_{CO_2}. \quad (39)$$

Концентрации остальных компонентов

$$\bar{r}_H = \bar{r}_{CO}, \quad (40)$$

$$\bar{r}_{H_2} = 1 - (\bar{r}_H + \bar{r}_{CO} + \bar{r}_{CO_2}). \quad (41)$$

где $w_{ПК_2} = 2w_{mf_2}$ - расчетная скорость продуктов конверсии, м/с.

r_i , % (объемн.)

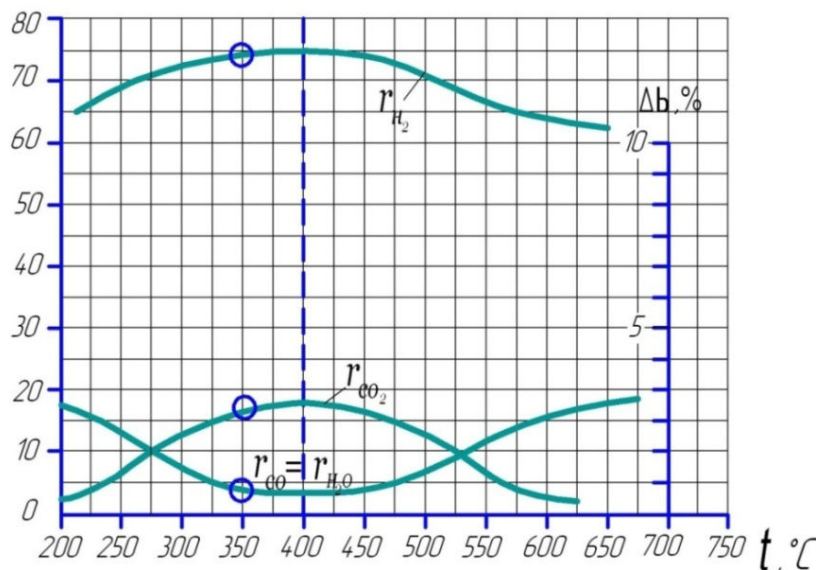


Рис. 9. Зависимость состава продуктов конверсии CO водяным паром от температуры на выходе из реактора с кипящим слоем дисперсного ($d_q = 0,5$ мм) железохромового катализатора. Высота слоя 1 м, $w_{ПК_2} = 0,402$ м/с. \oplus - экспериментальные точки.

Как видно из рисунка 9, рассчитанная по методике оптимальная температура приходится на значение 400 °С, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными в книге Фальбе Ю. «Химические вещества из угля» и хорошо увязывается с рекомендациями для промышленных реакторов с плотным слоем катализатора.

Шестая, заключительная, глава рассматривает процессы разделения углекислого газа и водорода в абсорбционных установках и центрифугах.

Моделирование показало, что при производительности абсорбера по продуктам конверсии на выходе 132 м³/ч высота абсорбера равна 2 м, диаметр 0,268 м, а расход абсорбента – 0,875 м³/ч. Концентрация водорода в смеси на выходе из абсорбера составляет 98 % (2 % занимает углекислый газ). Удаление СО₂ из абсорбера производится в десорбере 4 доведением абсорбента до состояния насыщения (кипения) в теплообменнике 13 (см. рисунок 5).

При отделении СО₂ от водорода в центрифуге, при частоте ее вращения 1115 1/с, диаметр центрифуги равен 0,2 м, высота 1 м, что обеспечит производительность центрифуги по исходной смеси - 0,252 кг/ч (0,543 м³/ч при н.у.), коэффициент разделения – 60, а концентрация Н₂ на выходе при одноступенчатом разделении составит 88,5 %. Мощность привода центрифуги – 0,1 кВт.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Проведенный комплекс исследований позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Разработан метод оптимизации рабочих параметров установок с плотным слоем катализатора.

При выводе эндотермического генератора с газовым обогревом реторты ЭН-60Г на оптимальные рабочие параметры, значение доли метана, поступающего на обогрев реторты, равняется 0,25 ($x = 0,75$), балансовая температура 1000 °С.

Для эндогенераторов, с электрическим обогревом реторты - ЭН-60 и ЭН-125, при оптимальных рабочих параметрах, удельный расход электроэнергии для ЭН – 60 составил 0,475 (экономия электроэнергии – 22 %) и для ЭН – 125 – 0,32 кВт·ч/м³ продуктов конверсии (экономия электроэнергии – 11 %). Балансовая температура 910 и 940 °С соответственно.

Перевод трубчатой печи ОАО «ОЭМК» на оптимальные рабочие параметры обеспечит увеличение доли метана, поступающей на обогрев печи с 0,365 до 0,395, а балансовая температура возрастет на 200 °С. При этом восстановительный потенциал атмосферы возрастет с 8,8 до 13,9, обеспечив требуемое качество восстановительной атмосферы.

2. Разработан метод определения полного состава продуктов реакции конверсии метана водяным паром, по высоте слоя катализатора, при соотношении Н₂О : СН₄ = 1 : 1. Метод удовлетворительно согласуется с экспериментальными исследованиями.

3. На основании метода определения полного состава продуктов реакции конверсии метана водяным паром, по высоте слоя катализатора, при соотношении Н₂О : СН₄ = 1 : 1 и уравнения теплового баланса определены

оптимальные рабочие параметры трубчатой печи, где доля метана, поступающего на обеспечение эндотермической реакции и подогрев продуктов этой реакции $(1-x)$ равняется 0,38 ($x = 0,62$), балансовая температура составляет 900 °С.

При соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2 : 1$ оптимальные рабочие параметры трубчатой печи составят: доля метана, поступающего на обеспечение эндотермической реакции и подогрев продуктов этой реакции $(1-x) = 0,413$ ($x = 0,587$), балансовая температура 950 °С.

4. Исследованием установлено, что самым энергоэффективным способом получения водорода, по удельному расходу условного топлива, является паровая конверсия метана на алюмоникелевом катализаторе при соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2 : 1$ с последующей конверсией оксида углерода водяным паром на железохромовом катализаторе. Здесь расходуется – 4,75 кг у.т. на получение 1 кг водорода (2 – 2,5 дол. США). Самым затратным, по топливу, и себестоимости является - электролиз воды. Для получения 1 кг H_2 этим способом требуется 19,6 кг у.т. (или 8,0 – 10 дол. США).

5. Разработан двухзонный реактор с псевдооживленным слоем дисперсного алюмоникелевого катализатора для производства водорода паровой конверсией метана и проведена оптимизация его рабочих параметров на основе разработанного метода. Оптимальное значение доли $(1-x)$ составляет 0,37 ($x = 0,63$), балансовая температура – 870 °С.

6. Разработан реактор с псевдооживленным слоем дисперсного железохромового катализатора для осуществления экзотермической реакции водяного газа и теоретически определена величина оптимальной температуры реакции водяного газа составляющая 400 °С. Эта величина хорошо согласуется с экспериментальными данными других исследователей.

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

η^* – термический коэффициент полезного действия камеры сгорания;

q_2, q_3, q_5 – относительные потери в камере сгорания с уходящими дымовыми газами, химическим недожогом и в окружающую среду;

x – доля метана, подаваемого на конверсию в реторту, от общего расхода метана на реактор;

$c_{\text{п}}, c_{\text{пг}}, c_{\text{в}}, c_{\text{пк}}, c_{\text{пс}}$ – удельные теплоемкости водяного пара, природного газа (метана), воздуха, продуктов конверсии и сгорания, кДж/К на 1 кг метана;

$t_{\text{п}}^*, t_{\text{пг}}^*, t_{\text{в}}^*, t_{\text{пк}}^*, t_{\text{yx}}^*$ – температуры водяного пара, природного газа (метана), воздуха, подаваемых в реактор, продуктов конверсии и уходящих газов, °С;

$Q_{\text{р}}^{\text{н}}$ – теплота сгорания метана, кДж на 1 м³ метана;

Q_3 – мощность электрообогревателя, кВт;

$r_{\text{пг}}^0$ и $\bar{r}_{\text{пг}}^L$ – концентрации метана на входе в установку и на выходе из нее, м³/м³;

z – координата, отсчитываемая от нижней границы кипящего слоя, м;

$K_1 = 87,5 \exp\left(-\frac{7882}{T}\right)$ – константа скорости реакции метана, м³/(с·м²), с H_2O и CO_2 ;

w^* - скорость конечных продуктов конверсии в расчете на пустое сечение реторты при н.у., м/с;

$\eta_k^{\text{опт}}$ - оптимальное значение химического КПД, приходящееся на оптимальное значение $x^{\text{опт}}$, %;

$\rho_{\text{пг}}$ - плотность метана, кг/м³;

K_2^* и K_3^* - константа скорости прямой и обратной реакции конверсии СО водяным паром на алюмоникелевом катализаторе, м³/(с·м²);

w_p, w_{mf} - скорость, м/с, продуктов при рабочей скорости и скорости минимального псевдоожижения, $w_p = 2w_{\text{mf}} = w_{\text{пк}}$;

$(K_{\text{bc}})_b$ - коэффициент газообмена пузыря и частицами в облаке и шлейфе, 1/с;

V_0 - количество, м³, продуктов конверсии, образующихся из 1 м³ метана, м³/м³;

γ_c - отношение объема частиц в облаке и шлейфе к объему пузырей в кипящем слое;

$\varepsilon_{\text{пк}1}, \varepsilon_{\text{mf}1}$ - порозности кипящего слоя при рабочей и минимальной скоростях псевдоожижения в реакторе, м³/м³;

$K_2 = 40 \exp \left(-\frac{6600}{T} \right)$ - константа скорости прямой реакции конверсии СО водяным паром на железохромовом катализаторе, м³/(с·м²);

$S = 4S_0 \cdot \left(1 - \frac{z}{L} \right) \cdot \frac{z}{L}$ - зависимость удельной внешней поверхности катализатора, занятой никелем от координаты z , м²/м³. S_0 - удельная внешняя поверхность катализатора, занятая чистым никелем, м²/м³.

ОЭМК – ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК

1. Дубинин А.М. Получение водорода из природного газа / Дубинин А.М., Кагарманов Г.Р., **Финк А.В.** // Промышленная энергетика. – М.: НТФ Энергопресс, 2007. – №5 – с. 32-37.
2. Дубинин А.М. Получение водорода из твердых топлив / Дубинин А.М., Кагарманов Г.Р., **Финк А.В.** // Промышленная энергетика. – М.: НТФ Энергопресс, 2008. – №7 – с. 39-45.
3. Дубинин, А.М. Оптимизация параметров трубчатых печей с целью экономии топлива / Дубинин А.М., **Финк А.В.**, Кагарманов Г.Р., Дубинина Н.Р. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – М.: МИСиС, 2008. – №1 – с. 53-55.
4. Дубинин А.М. Оптимизация параметров работы эндотермических генераторов с электрическим обогревом / Дубинин А.М., **Финк А.В.**, Кагарманов Г.Р. // Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: Издательский дом «Фолиум», 2009. - №7 (649). – с. 39-42.
5. Дубинин А.М. Оптимизация параметров работы эндотермических генераторов с газовым обогревом для экономии топлива / Дубинин А.М.,

- Финк А.В.**, Кагарманов Г.Р. // Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: Издательский дом «Фолиум», 2009. - №10 (652). – с. 49-51.
6. Дубинин А.М. Энергетическая эффективность ряда способов получения водорода / Дубинин А.М., Кагарманов Г.Р., **Финк А.В.** // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – Иваново.: ИГХТУ, 2009, Т52, Вып.2 с. 52-56.
 7. Дубинин А.М. Оптимизация параметров реакции водяного газа / Дубинин А.М., **Финк А.В.**, Кагарманов Г.Р. // Промышленная энергетика. – М.: НТФ Энергопресс, 2010. – №10 – с. 43-46.
 8. Дубинин А.М. Природный газ как основа для производства водорода / Дубинин А.М. Кагарманов Г.Р., Щеклейн С.Е., **Финк А.В.**// Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 4, с. 2-5.
 9. Дубинин А.М. Оптимальные параметры термохимического процесса производства водорода из природного газа / Дубинин А.М., Тупоногов А.В., **Финк А.В.**, Иконников И.С. // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 8 (112), с. 10-13.
 10. Дубинин А.М. Оптимальные параметры производства восстановительной атмосферы / Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., **Финк А.В.** // Тепловые процессы в технике. 2013 г, т. 5, №3. с. 119 – 123.
 11. Дубинин А.М. Повышение восстановительного потенциала атмосферы и энергоэффективности работы трубчатой печи/ Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., **Финк А.В.** // Известия вузов. Черная металлургия. 2012 №11, с. 34-37.

Другие публикации

12. Дубинин А.М. Получение водорода в угольном генераторе с самообогревом / Дубинин А.М. **Финк А.В.** // Проблемы теплоэнергетики: Сборник материалов Всероссийской научно – технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 21-23 апреля 2009 г. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009. – с. 64-67.
13. Дубинин А.М. Получение водорода из природного газа / Дубинин А.М. **Финк А.В.** // Проблемы теплоэнергетики: Сборник материалов Всероссийской научно – технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 21-23 апреля 2009 г. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009. – с. 67-70.
14. Алексеев Ю.И. Перспективы получения водорода конверсией оксида углерода в угольном генераторе с самообогревом / Алексеев Ю.И., Дубинин А. М., Кривошеев В. К., **Финк А.В.** // Энерго - и ресурсосбережение. Наука-образование-производство: опыт и перспективы развития: Сборник материалов Региональной научно-технической конференции. 9 февраля 2007 г. – Нижний Тагил: НТИ (ф) УГТУ-УПИ, 2007 – Т2. – с. 105-110.
15. Тупоногов Е.Г., Дубинин А.М., Штуца Р.С., Грицук С.А., **Финк А.В.** Газогенератор с кипящим слоем для газификации твердых топлив. Патент на изобретение № 2341551. Бюллетень № 35. 20.12.2009 г.
16. Дубинин А.М. Моделирование паровой конверсии метана/ Дубинин А.М., Кагарманов Г.Р., **Финк А.В.** // Проблемы энергетики, 2012 г. № 3-4, с. 14-19.